第 38 卷第 4 期 工 程 热 物 理 学 报 Vol.38, No.4
2017 年 4 月 JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS Apr., 2017

正丁烷/空气混合气催化点火的实验研究

辛 昉 钟北京

(清华大学航天航空学院，北京 100084)

摘 要 本文在通道高度分别为 2 mm 和 4 mm 的平板微反应器内进行了正丁烷/空气混合气的催化燃烧实验。结果表明，在入口流速以及燃烧室高度相同的情况下，催化起燃温度随当量比的增加而下降，且稳定燃烧时最大放热量出现在混合气当量比略大于 1 时。实验中并未发现明显的气相着火现象。在入口流速以及当量比相同的条件下，混合气在通道高度 4 mm 的反应器内的起燃温度低于 2 mm 反应器，表明气相扩散对催化起燃可能产生了一定的影响。

关键词 催化着火；起燃温度；微反应器；正丁烷；当量比

中图分类号: TK16 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253–231X(2017)04–0890–04

Experiment Study on Catalytic Ignition of n-Butane/Air Mixtures in the Micro-reactor

XIN Fang ZHONG Bei-Jing

(*School of Aerospace Engineering, Tsinghua University, Beijing* 100084, *China*)

Abstract In this paper, the catalytic ignition of n-butane/air mixture is studied experimentally in a planar micro-reactor with the height of 2 mm and 4 mm. Results show that the catalytic ignition temperature decreases with increase of the equivalence ratio for the same reactor at same flow rate, and the maximum heat release at steady combustion occurs when the equivalence ratio is slightly greater than 1. The phenomenon of gas-phase ignition is not found in the experiment. It is also found that the catalytic ignition temperature of the mixture with the same equivalence ratio in the 4 mm-reactor is lower than that in the 2 mm-reactor at the same flow rate, which indicates that the gas-phase diffusion may have a significant effect on the catalytic ignition.

Key words catalytic ignition; ignition temperature; micro-reactor; n-butane; equivalence ratio

0 引 言

近些年来，随着微型化、便携化电子产品的应用日渐广泛，人们对安全可靠、能够持续使用的微型动力系统的需求越来越高。相关研究结果表明，以微燃烧为基础的微型动力系统能量储存密度高、系统简单，相比其它微型动力系统具有一定优势 [1]，应用前景广阔。

然而，目前关于微尺度燃烧的研究还不够充分，相关应用并未取得很好的成果。此外，由于燃烧室尺度小所引起的易熄火、热应力大等问题也限制了微燃烧的应用 [1]。相比传统的气相燃烧，催化燃烧是低温表面反应，可以在很大程度上避免上述问题的发生，因而成为微燃烧中十分重要的研究内容。

微尺度下的催化燃烧目前已经有了一定的研究，其燃料主要以氢气以及气态低碳烷烃为主。其中，丁烷由于其低压液化、易储存、能量密度高等优点，在近些年来受到了许多人的关注。Staicu 等 [2] 在密闭容器中测量了不同压力和当量比下正丁烷/空气混合气在等温铂丝上的催化点火和熄火温度。但是由于 Pt 丝很细 (直径约 0.1 mm)，着火仅在很小尺度范围内发生。结果显示，容器内压力增加，催化着火温度与熄火温度均下降；随着当量比的下降，着火温度与熄火温度均上升。作者根据实验所得数据给出了当量比小于 1 时，正丁烷/空气在 Pt 表面催化燃烧一步反应的速率常数。杨帆等 [3] 利用多孔陶瓷附载 Pt 催化剂，在内径 10 mm 的反应器内测量了正丁烷/氧气混合气的着火温度。实验表明，催化着火温度低于气相着火温度，催化剂降低了丁烷氧化反应的活化能。

目前在毫米尺度流动反应器内测量正丁烷催化起燃温度的实验研究还很少。为进一步研究正丁烷

收稿日期：2016-12-15; **修订日期**：2017-03-22
基金项目：国家自然科学基金资助项目 (No.51276096)
作者简介：辛 昉 (1993–)，男，博士研究生，主要从事微尺度燃烧方面的研究。 **通信作者**： 钟北京，教授，E-mail: zhongbj@mail.tsinghua.edu.cn

催化点火特性，本文设计了高度分别为 2 mm 和 4 mm 的平板式微通道反应器，以研究熄火距离附近平板反应器中的催化点火情况。实验中分别测量了不同高度微反应器内不同当量比下正丁烷/空气混合气体催化起燃温度，并对实验结果进行总结分析。

1 实验系统

实验中采用的微燃烧实验系统如图 1 (a) 所示，该实验系统主要分为三部分：供气与控制部分、温度测量部分和微燃烧实验台。其中气体流量通过质量流量计进行计量与调节，质量流量计的精度为满量程的 ±2%，正丁烷与空气预混后通入反应器内。温度选用直径 1 mm 的 K 型热电偶测量，热电偶的精度为 ±1.5 K。本实验使用加热炉对平板反应器进行外加热，直至反应器内催化起燃。实验过程中，分别在反应器内和加热炉内壁面各布置一个热电偶，通过两热电偶得到的温度曲线来分析正丁烷/空气混合气体的催化点火特性。

实验中使用的平板微反应器的剖面图如图 1 (b)、(c) 所示。该反应器主体结构由不锈钢加工而成，上下内壁衬以附载催化剂的堇青石。未加堇青石板时，不锈钢反应器的尺寸为长 40 mm，宽 12 mm，高 6 mm。不锈钢壳体前后端直接焊接内径为 1 mm 的通气管。催化剂附载方式：将堇青石板浸泡在氯铂酸酒精溶液中一天，取出后，先后在空气、氢气的气体环境下加热，最终可得到附载了 Pt 催化剂的堇青石板。为定量研究催化剂附载情况，附载前后我们分别利用天平对堇青石板进行称重，两次称重得到的重量差除以附载前堇青石板的重量即为该堇青石板的催化剂附载率。本实验中使用到的四片堇青石的附载率均在 1.4%左右。

将附载好的堇青石板分别放置在不锈钢反应器的上下内表面 (上端有卡槽)，利用高温修补剂固定。由于本实验中的反应器内压力为常压，因此，可以利用高温修补剂将反应器上表面缝隙处密封。根据堇青石板形状的不同，我们可以得到如图 1 (b)、(c) 所示的高度分别为 2 mm 和 4 mm 的反应器。

2 催化起燃温度

利用上述实验和测量系统，我们分别测量了高度为 2 mm 和 4 mm 反应器内不同当量比正丁烷/空气混合物的催化起燃过程温度曲线。实验中固定入口处混合气流速为 0.2 m/s。图 2 和图 3 分别给出了混合物当量比为 0.8 和 1.25 时 2 mm 反应器在外加热条件下炉温和气体温度的变化曲线。通过反应器内气体的温升曲线，我们很容易找到混合气的起燃位置及其对应的温度。图 2 中，我们用 Φ 表示当量比，用 T 表示温度，用 t 表示时间。

从图 2 和图 3 中可以看出，当设置好加热炉需要达到的目标温度，并开始加热后，炉温迅速上升，很快达到一个比较稳定的温度；而反应器内混合气的温度上升速度比较缓慢，但是达到某一特定温度后，温度上升速率会迅速加大 (温度曲线被圈中的部分)，我们将这一温度定义为该混合物在该工况条件下的催化起燃温度。两图对比我们可以发现，不同当量比的混合物均会出现明显的起燃现象，只不过当量比较小的情况下，起燃温度附近温升速率的变化要缓慢一些。值得注意的是，在温度曲线发生突变以前，反应器内混合物的温度已经略高于炉温，此时反应器内已经发生了缓慢的氧化反应，但是由于其反应速率太小，我们认为此时并未发生起燃。

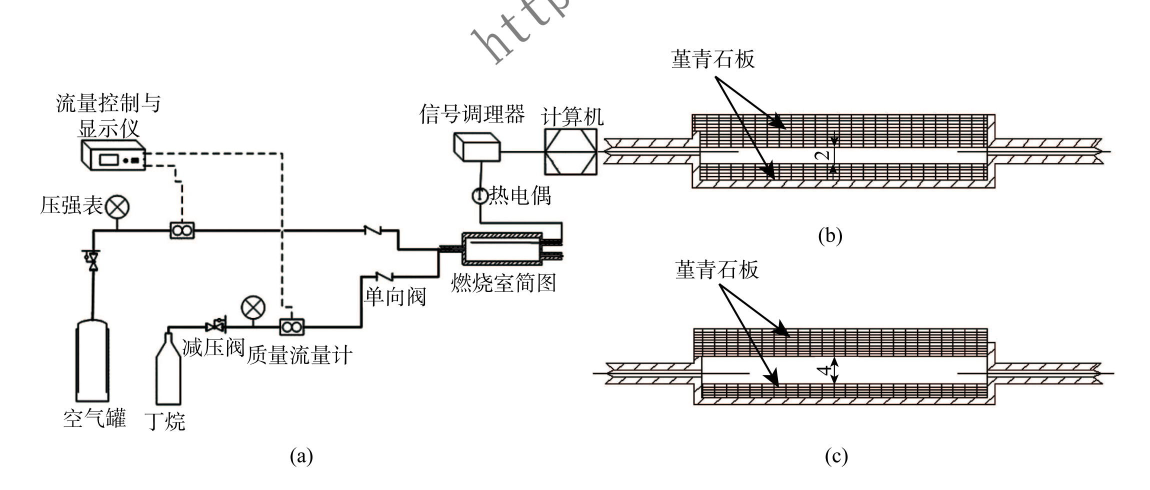


图 1 (a) 微燃烧实验系统简图; (b) 2 mm 反应器剖面图; (c) 4 mm 反应器剖面图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the micro-combustion experiment system; (b) cross-section of 2-mm-reactor; (c) cross-section of 4-mm-reactor

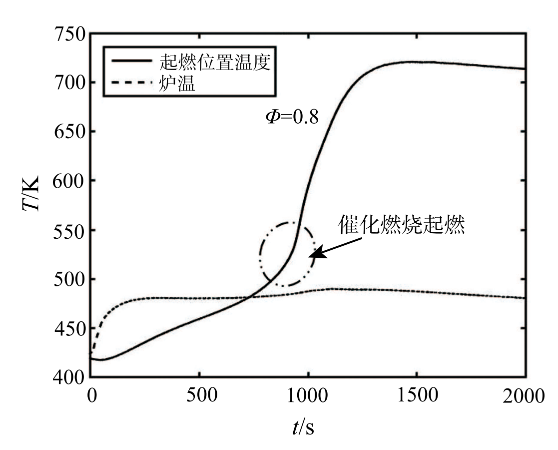


图 2 反应器内外温度变化曲线（Φ =0.8）

Fig. 2 Illustrative diagram for the temperature T in and out of the reactor against time (Φ =0.8)

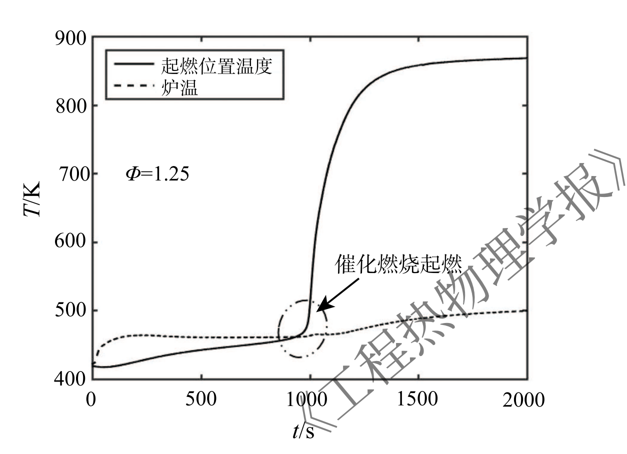


图 3 反应器内外温度变化曲线（Φ =1.25）

Fig. 3 Illustrative diagram for the temperature T in and out of the reactor against time (Φ =1.25)

在本文中，我们将温度曲线中温升速率突然变大时所对应的温度作为混合气催化起燃温度，并以此对实验结果进行分析。

3 实验结果及讨论

根据测量到的温度曲线，我们分别得到了两个反应器内不同当量比下正丁烷/空气混合气的催化起燃温度 T_{ig}。为进一步分析，我们还计算了相应条件下催化燃烧稳定时反应器内外的温度差值 ΔT (图 5 中简称 “稳定温差”)。由于壁面散热条件相似，这一温度差在相同反应器内即可代表反应放热量的相对值，在不同反应器内这一温度差代表反应放热量减去流动散热量的相对大小。图 4 和图 5 分别给出了 2 mm 和 4 mm 两个反应器内混合气催化起燃温度 T_{ig} 以及稳定燃烧时反应器内外温差 ΔT 随当量比 Φ 的变化。

图 4 中曲线是根据数据点利用最小二乘法拟合得到的趋势线，图 5 是直接将数据点连接而成的折线图。从图 4 中的趋势线我们可以看出，同一反应器同一流速下催化起燃温度随着当量比的增加而有降低的趋势，这一点与气相着火过程略有不同。造成这一现象的原因可能是，催化燃烧时丁烷与氧气均需要吸附到 Pt 表面的活性位上，从而参与到反应中，而氧气与活性位的结合能力更强，因此，催化剂表面会有大量的 O(s)，从而阻碍丁烷的吸附。而随着当量比的增加，丁烷分压增大，会有更多的丁烷吸附到 Pt 表面，从而有利于催化反应的发生，导致催化起燃温度的降低 [4]。这一变化趋势与之前有关丁烷催化着火的实验结果是一致的 [5]。

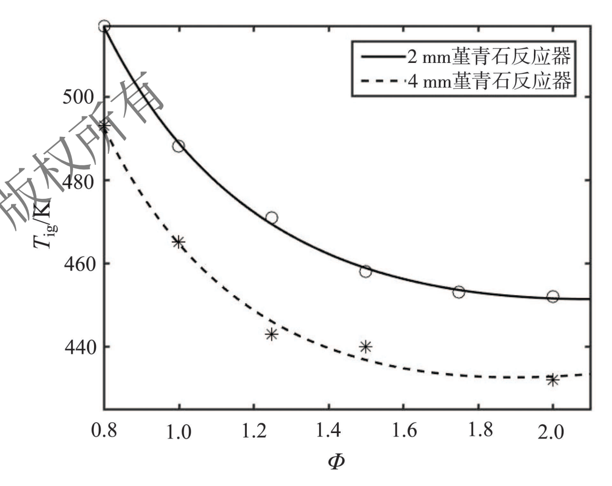


图 4 催化起燃温度随当量比变化

Fig. 4 The catalytic ignition temperature vs. equivalence ratio

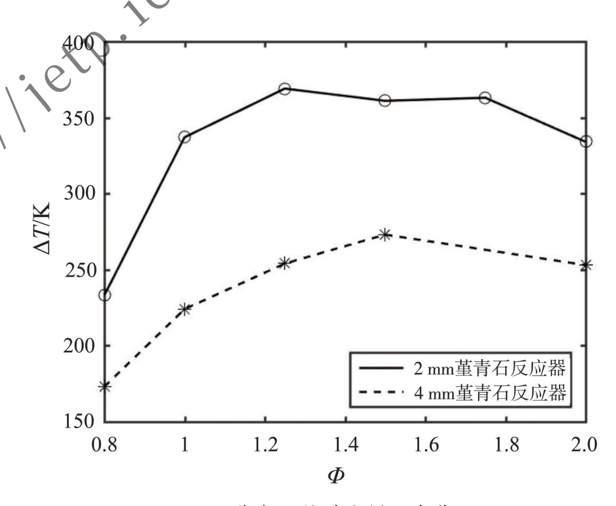


图 5 稳定温差随当量比变化

Fig. 5 The temperature difference between reactor and environment when the combustion is steady vs. equivalence ratio

图 5 给出了稳定燃烧时，反应器内外的温度差随当量比的变化。在同一组实验数据中，稳定燃烧

时内外温差在一定程度上可以代表反应放热的相对多少。在图 5 中，随着当量比的增加稳定燃烧的温差先增加，之后略有降低。若在不同情况下反应物均可以充分反应，则应该是当量比为 1 时放热最多，这也是气相燃烧的变化规律，但是在图 5 中所示的两组催化实验中，内外温差最大值却出现在当量比为 1.25∼1.5 之间。这同样也可能是由于丁烷和氧气对活性位的吸附能力不同引起的。由于丁烷吸附活性位能力弱于氧，来流当量比为 1 时，催化剂表面吸附的丁烷和氧的当量比要小于 1，在流体中还有反应物未充分反应，而当量比略微增加会使更多丁烷参与到反应中。但是由于氧气的量在逐渐减少，当量比继续增大氧气不足使得放热减少。因此可以看出，实验中得到的结果是与相关理论一致的。类似的现象在相关计算中也有发现 [4]。

在实验中，2 mm 反应器与 4 mm 反应器各个面的壁厚与材料均一致，且入口流速均为 0.2 m/s，图 4 和图 5 分别将两反应器内不同当量比下的催化起燃温度与稳定燃烧时的内外温差进行了对比。从图中可以看出，两反应器内的起燃温度与稳定燃烧的温差随当量比的变化趋势基本一致。经过对比可以发现，随着反应器的高度由 2 mm 增大至 4 mm 后，相同当量比的混合物起燃温度和稳定燃烧的温差均有所下降，同时我们发现，4 mm 反应器内稳定燃烧的温差最大值位于当量比为 1.5 附近，即此时放热量最多。

关于以上现象解释如下。催化反应仅发生在堇青石板表面上，只有反应物被吸附到催化剂表面上才会发生催化反应。此外，我们通过之前的实验也发现，在判定起燃之前催化反应实际上已经缓慢进行并放热，反应还会产生一定的自由基进一步促进起燃，反应器尺度在一定程度上的增大会使更多的反应物能够扩散至催化剂表面，使得在起燃之前堇青石板附近的反应物浓度更高，生成的自由基也就越多，更加容易起燃，所以高度增加起燃温度会有所下降；而当稳定燃烧时，同样由于催化反应仅在表面进行，反应器尺度增加会使更多的反应物无法参与反应，同时还会由于气体流动带走更多的热量，因此，会导致反应器内温度降低。之所以 4 mm 反应器放热量最大值在当量比为 1.5 附近，就是因为更大尺度的反应器内有更多未参与反应的丁烷，增加当量比会使丁烷向壁面扩散速度加快，从而在一定程度上增加了丁烷反应量。反应器尺度增加，相同流速下其内外温差反而减小也说明了在本实验条件下，反应器内气相反应很弱，或者可以说反应器内无气相反应发生。

4 结　论

本文改进了实验室原有的微尺度燃烧实验系统，并在平板反应器中进行了正丁烷/空气催化点火特性的实验研究。实验中重点研究了 2 mm 和 4 mm 两种通道高度的反应器。通过实验研究可以得到以下结论：

1) 在所有实验中，催化起燃温度均随着混合气当量比的增大而降低，虽然起燃温度的变化不超过 100 K，但是所有实验结果的一致性证明了这一趋势的存在。从实验结果可以看出，在大当量比下正丁烷/空气催化燃烧起燃温度仍在下降，这是由于在催化反应中，丁烷与氧气均要吸附到催化表面的活性位点上，而氧气浓度大吸附能力强，抑制了丁烷的吸附，丁烷浓度增加有利于吸附，因此，当量比增加催化起燃温度下降。

2) 实验中发现，催化稳定燃烧时反应器内外温差最大值出现在当量比略大于 1 的位置，即此时反应放热最多。原因同样是由于氧抑制了丁烷在催化剂表面活性位的吸附，导致当量比为 1 时丁烷并不能反应完全。相反，过量的丁烷促进了其对活性位的吸附，反而使得总反应量增加，放热更多。当燃烧室高度增高到 4 mm 时，当量比达到 1.5∼2 时反应放热量最多，这可能是气相扩散产生了作用。

3) 通过实验结果的比较，我们发现本实验中 4 mm 堇青石反应器中催化起燃温度比 2 mm 反应器中低，可能是因为 4 mm 反应器内反应物向壁面扩散作用更强，促进了反应的发生。

参 考 文 献

[1] Kaisare N S, Vlachos D G. A Review on Microcombustion: Fundamentals, Devices and Applications [J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2012, 38(3): 321–359

[2] Staicu O, Razus D, Munteanu V, et al. Heterogeneous Catalytic Ignition of n-Butane/Air Mixtures on Platinum [J]. Central European Journal of Chemistry, 2009, 7(3): 478–485

[3] 杨帆, 杨庆涛, 钟北京. 微尺度正丁烷催化反应的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2009, 30(5): 890–892
YANG Fan, YANG Qingtao, ZHONG Beijing. Experimental Study on Micro-Scale N-butane Catalytic Reaction Characteristics [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(5): 890–892

[4] Deutschmann O, Schmidt R, Behrendt F, et al. Numerical Modeling of Catalytic Ignition [J]. Symposium on Combustion, 1970, 26(1): 1747–1754

[5] 杨帆. 正丁烷的微尺度催化着火与燃烧 [D]. 北京：清华大学, 2013
YANG Fan. Micro-scale Catalytic Ignition and Combustion of n-Butane [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013